

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-068795**

(43)Date of publication of application : **11.03.1997**

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/038

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : **07-245210**

(71)Applicant : **TOSHIBA CORP**

(22)Date of filing : **31.08.1995**

(72)Inventor : **NAITO TAKUYA
KIHARA NAOKO
SAITO SATOSHI
NAKASE MAKOTO**

(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a superfine pattern with high precision by using a photosensitive compsn. contg. a compd. having a substituent which is decomposed or crosslinked by an acid and a compd. which generates the acid when irradiated with chemical radiation and having a specific content or below of a specified low molecular org. acid component.

SOLUTION: This photosensitive compsn. contains a compd. having a substituent which is decomposed or crosslinked by an acid and a compd. which generates the acid when irradiated with chemical radiation and has ≤ 100 ppm content of a low molecular org. acid component having a mol.wt. of $\leq 1,000$. The substituent (dissolution inhibiting group) which is decomposed by an acid is, e.g. tert.-butoxycarbonyl and an o-quinonediazido compd. is preferably used as the compd. which generates the acid when irradiated with chemical radiation. The reason why the mol.wt. of the low molecular org. acid component is $\leq 1,000$ is that an org. acid having a mol.wt. of $> 1,000$ does not cause the penetration of an etching soln. The low molecular org. acid component is, e.g. oxalic acid or succinic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

PC-9121

12/15

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-68795

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/004	503		G03F 7/004	503
7/038	505		7/038	505
7/039	501		7/039	501
H01L 21/027			H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全19頁)

(21) 出願番号	特願平7-245210	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成7年(1995)8月31日	(72) 発明者	内藤 卓哉 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	木原 尚子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(72) 発明者	斎藤 聡 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストパターンをエッチングマスクとして用い、酸性溶液でエッチングする際に、レジストパターンと遮光膜等のエッチング対象部材との間のエッチング液の浸入を防止し、超微細パターンの形成の精度を向上させる感光性組成物を提供する。

【解決手段】 酸によって分解または架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射によって酸を発生する化合物とを含有する感光性組成物である。分子量の1000以下の低分子有機酸成分の含有量が100ppm以下であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸によって分解または架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射によって酸を発生する化合物とを含有し、分子量 1 0 0 0 以下の低分子有機酸成分の含有量が 1 0 0 p p m 以下であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項 2】 少なくとも酸によって分解または架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射によって酸を発生する化合物とを含有する感光性組成物の調製にあたって、

前記感光性組成物中の樹脂成分を、揮発性の酸性物質を含有する水溶液を用いて精製することを特徴とする感光性組成物の製造方法。

【請求項 3】 前記揮発性の酸性物質を含有する水溶液が炭酸水溶液である請求項 2 に記載の感光性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工リソグラフィに用いるレチクル・マスクなどを作製する際にレジスト材料として使用される感光性組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 L S I などの半導体集積回路を初めとする各種の電子部品の製造においては、リソグラフィ技術を用いて超微細加工が施されており、その加工工程にはレジストが広く用いられている。このような超微細加工に用いられているレジストとしては、例えば、特開昭 6 3 - 2 7 8 2 9 号などに開示されている化学増幅型レジストが挙げられる。この化学増幅型レジストは、例えば、アルカリ可溶性樹脂と、溶解抑制剤と、酸発生剤とを含有する組成物であり、未露光の状態では、溶解抑制剤によってアルカリ現像液への溶解性が抑えられている。基板に形成されたレジスト膜に紫外線、X 線または高エネルギーの電子線等を照射すると、露光部分の酸発生剤が分解して酸が発生し、さらに、ベーキング処理を施すことによって、この酸が触媒として作用して溶解抑制剤が分解される。したがって、溶解抑制剤が分解された露光部を現像液で溶解除去することによって、所定のパターンを形成することができる。

【 0 0 0 3 】 一般の電子部品は、その機能の向上を図るために、高純度の半導体を用いられているので、金属等の不純物質の混入は避けなければならない。特に、電子部品の微細加工を行なうために用いられるレジスト材料は、基板に直接塗布されるため、そのレジスト中に不純物質が含有されている場合には、不純物質が基板に拡散して電子部品の品質を低下させることになる。したがって、レジスト中の不純物を除くことが不可欠であり、また、レチクル・マスクを製作する際にも、レジスト中の金属不純物が遮光膜に拡散することによって、得られるレチクル・マスクの耐候性が低下するおそれがある。

【 0 0 0 4 】 一方、高分子化合物等のレジストの成分となる物質を、効率よく大量に安価に合成するためには、通常、金属を含む触媒および添加剤などが用いられている。前述のように、金属不純物は品質の低下等の原因となるので、触媒に起因した金属等の残留物は、完全に除去しなければならない。通常は、不純物を除去するために、酸性の水溶液、有機溶液または無機溶液を用いて、合成後の高分子化合物を洗浄することが有効とされており、広く行なわれている。

10 【 0 0 0 5 】 ここで、こうした化学増幅型レジストを使用して、微細加工リソグラフィに用いるレチクル・マスクを製作する工程を、図 5 に概略的に示す。なお、図 5 には、ポジ型の化学増幅型レジストを用いた例を示したが、ネガ型の場合には、露光部と未露光部との関係が逆になるのみで同様に行なわれる。

【 0 0 0 6 】 すなわち、まず、図 5 (a) に示すように、クロムなどの遮光膜 2 2 を形成した基板 2 1 上に形成されたレジスト層 2 3 に、ビームを絞った露光光 2 4 を照射し、掃引することで所定のパターンをレジスト層 20 に描画する。

【 0 0 0 7 】 次に、レジスト層 2 3 を所定温度で加熱することにより、露光によって生じた酸が触媒として作用して溶解抑制剤を分解し、図 5 (b) に示すように露光部分 2 6 が選択的にアルカリ可溶性を呈する。

【 0 0 0 8 】 その後、露光部分 2 6 を、アルカリ現像液で選択的に溶解除去することによって、図 5 (c) に示すように所望のレジストパターン 2 7 が形成される。

【 0 0 0 9 】 次いで、基板 2 1 を酸性のエッチング液に浸漬して湿式エッチングを行なうと、レジスト層 2 3 は、酸性のエッチング液に対する耐性が大きいので、その上層にレジストパターン 2 7 が存在しない遮光膜 2 2 部分のみが、酸性溶液によって選択的にエッチング除去されることになる。

【 0 0 1 0 】 しかしながら、従来の化学増幅型レジストを用いて形成されたレジストパターン 2 7 をエッチングマスクとして用いて、酸性溶液で遮光膜 2 2 の湿式エッチングを行なうと、図 5 (d) に示すように、レジストパターン 2 7 と遮光膜 2 2 との界面にエッチング液が回り込んで、レジストパターン 2 7 の端部においては、等40 方的にエッチングが進行してアンダーカットが生じていた。

【 0 0 1 1 】 したがって、湿式エッチング後に、レジスト剥離液を用いて基板表面のレジストを除去して得られるレチクル・マスクの断面は、図 5 (e) に示すような遮光膜パターン 2 8 の形状となってしまう。

【 0 0 1 2 】 このようにエッチング液の回り込みが生じて、遮光膜パターンのサイドエッチングが生じると、パターン端部に相当する遮光膜の形状を、所望どおりに形成することができない。特に、レジストパターンに形成された超微細なラインや極微小なコンタクトホールな50

どのパターンを、遮光膜に正確に転写することが困難となつて、そのような超微細パターンが潰れてしまうため、解像度の向上には限界があった。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、酸性溶液によりエッチング対象部材である遮光膜などを、選択的にエッチングする際に、レジストパターンとエッチング対象部材との間へのエッチング液の浸入を防止し、エッチング対象部材の超微細パターンを高精度で形成可能な感光性組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、酸によって分解または架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射によって酸を発生する化合物とを含有し、分子量 1 0 0 0 以下の低分子有機酸成分の含有量が 1 0 0 p p m 以下であることを特徴とする感光性組成物を提供する。

【 0 0 1 5 】また、本発明は、少なくとも酸によって分解または架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射によって酸を発生する化合物を含有する感光性組成物の調製にあたって、前記感光性組成物中の樹脂成分を、揮発性の酸性物質を含有する水溶液を用いて精製することを特徴とする感光性組成物の製造方法を提供する。

【 0 0 1 6 】本発明の感光性組成物において、酸によって分解する置換基（溶解抑止基）としては、例えば、例えば、三級ブトキシカルボニル、酢酸三級ブトキシカルボニル、テトラヒドロピラニル、オキソヘキシル、トリメチルシリル、およびトリエチルシリル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

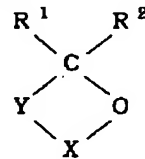
【 0 0 1 7 】これらの溶解抑止基は、アルカリ可溶性樹脂における水酸基などアルカリ溶解性基の一部を置換して樹脂成分に直接溶解抑止能を付与してもよいし、アルカリ可溶性樹脂と組合わせて使用される溶解抑止剤中に導入されていてもよい。かかるアルカリ可溶性樹脂としては、一般的には、フェノール骨格を有する重合体を使用され得る。例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、キシレノールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等のノボラック系樹脂；ビニルフェノール樹脂（ヒドロキシスチレン樹脂）、イソプロペニルフェノール樹脂；ヒドロキシスチレンとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、またはスチレン誘導体等との共重合体；イソプロペニルフェノールとアクリル酸、メタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、またはスチレン誘導体等との共重合体などが挙げられるが、これに限定されるものではない。より具体的には、ポリ（ヒドロキシスチレン）、イソプロペニルフェノールとアクリロニトリルとの共重合体、イソプロペ

ニルフェノールとスチレンとの共重合体、ヒドロキシスチレンとメチルメタクリレートとの共重合体、ヒドロキシスチレンスチレンとの共重合体などが挙げられる。また、フェノールを側鎖に有するポリシロキサン、フェノールを側鎖に有するポリシラン、またはケイ素を側鎖に有するフェノールから合成されたノボラックなどの含珪素アルカリ可溶性樹脂を用いることもできる。

【 0 0 1 8 】また、溶解抑止剤としては、好ましくは、未露光状態で前記アルカリ可溶性樹脂に対する溶解抑止能を有し、一方、酸の存在下で分解する置換基を有し、かつ、分解後の生成物がアルカリ溶液の作用によって COO^- または SO_3^- を生じる化合物が使用され得る。例えば、下記一般式（1）で表わされる化合物が用いられるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

【化 1】



一般式（1）

ここで、 R^1 および R^2 は、同一であっても、異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、シリル基または 1 価の有機基を示す。1 価の有機基としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、および三級ブチルなどの置換または非置換のアルキル基；フェニル、トリル、ナフチル、アントリル、およびピリジル等の置換または非置換の芳香族基；シクロヘキシル、ピペリジル、およびピラニル等の置換または非置換の脂肪族環またはヘテロ環基を挙げることができる。また、 R^1 と R^2 とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 2 0 】 X は、 $>\text{C}=\text{O}$ または $-\text{SO}_2-$ であり、 Y は、2 価の有機基である。 Y としては、例えば、エチレン、プロピレン、およびブチレン等の置換または非置換の脂肪族基；ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピリジン、およびピペラジン等の置換または非置換の芳香族環から誘導される基；シクロヘキサン、ピラジン、ピランおよびモルホラン等の置換または非置換の脂肪族環またはヘテロ環から誘導される基を挙げることができる。

【 0 0 2 1 】なお、 R^1 、 R^2 および Y の少なくとも 1 つには、酸により分解する基を有する。酸によって分解する基としては、例えば、三級ブチルエステル、イソプロピルエステル、エチルエステル、メチルエステル、およびベンジルエステル等のエステル類；テトラヒドロピラニルエーテル等のエーテル類；三級ブトキシカルボニル、エトキシカルボニル、およびメトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル類；トリメチルシリルエーテ

ル、トリエチルシリルエーテル、およびトリフェニルシリルエーテルなどのシリルエーテル類が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0022】本発明の感光性組成物において、溶解抑制剤の配合量は、好ましくは、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して3重量部以上40重量部以下であり、より好ましくは10~30重量部である。溶解抑制剤の配合量が3重量部未満であると、十分な解像度でパターンを形成することが困難となり、一方、40重量部を越えると、感光性組成物のガラス転移点や塗膜性が低下して、得られるレジストパターンの耐熱性や強度などが損なわれるおそれがある。

【0023】一方、酸により架橋する置換基を有する化合物は、酸の存在下で架橋し、アルカリ現像液に対する溶解性を低下させる物質であれば、特に限定されるものではないが、その中でも、C-O-R基(Rはアルキル基)を有する化合物、あるいはエポキシ基を有する化合物が好ましい。

【0024】C-O-R基(Rはアルキル基)を有する化合物の具体例としては、アルキルエーテル化メラミン樹脂、アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、アルキルエーテル化ユリア樹脂、アルキルエーテル基含有フェノール系化合物などが挙げられる。

【0025】アルキルエーテル化メラミン樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、三輪一朗、松永英夫編著「ユリア・メラミン樹脂」(1979、日刊工業新聞社発行)などに詳説されている。アルキルエーテル化メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドを塩基性条件下で縮合して得られたメチロールメラミンをアルコールでアルキルエーテル化して得られる。本発明で用いるアルキルエーテル化メラミン樹脂としては、保存安定性が良好であることから、ヘキサアルキルエーテル化メラミンを主成分とするメラミン樹脂が好ましく、その中でも特にヘキサメチルエーテル化メラミン樹脂が好ましい。

【0026】アルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂は、アルキルエーテル化メラミン樹脂のメラミンの代わりにベンゾグアナミンを用いることにより容易に合成することが可能である。本発明において用いるアルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂としては、保存安定性が良好であることから、テトラアルキルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましく、特にその中でもテトラメチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂が好ましい。

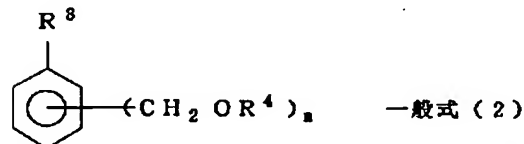
【0027】アルキルエーテル化ユリア樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、前記「ユリア・メラミン樹脂」などに詳説されている。アルキルエーテル化ユリア樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを縮合して得られたメチロール尿素をアルコールでアルキルエーテル化して得られる。本発明において用いるアルキルエーテル化ユリア樹脂としては、モノメチロール尿素、ジメチ

ロール尿素、トリメチロール尿素、ウロン化合物のアルキルエーテル化物が好ましく、さらに好ましくはトリメチロール尿素のアルキルエーテル化物が挙げられる。

【0028】アルキルエーテル基含有フェノール系化合物の具体例としては、一般式(2)で示される化合物が挙げられる。

【0029】

【化2】



ただし、式中、R³はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、またはアルケニルオキシ基であり、R⁴はアルキル基、nは1~5、特に好ましくは1~3の整数を表わす。

【0030】エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビスフェノールA系エポキシ、ビスフェノールF系エポキシ、ビスフェノールS系エポキシ、ビスフェノールE系エポキシ、ノボラック系エポキシ、臭素化エポキシなどのグリシジルエーテル系エポキシ樹脂；シクロヘキセンオキサイド基、トリシクロデセンオキサイド基、シクロペンチンオキサイド基などを含む脂環式脂肪族エポキシ樹脂；グリシジレステル系エポキシ樹脂；グリシジリアミン系エポキシ樹脂；複素環式エポキシ樹脂；多官能性エポキシ樹脂；などが挙げられる。

【0031】これらエポキシ樹脂は、常法に従って合成することが可能であって、堀内弘編著「エポキシ樹脂」(1985、昭晃堂発行)などに詳説されている。

【0032】これら酸架橋性化合物は、単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0033】なお、こうしたネガ型のレジストについても、酸によって架橋する置換基がアルカリ可溶性樹脂中に導入されていてもよい。

【0034】この架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、3~20重量部とすることが好ましい。架橋剤の配合量が3重量部未満であると、十分な解像度でパターンを形成することが困難となり、一方、20重量部を越えると、感光性組成物のガラス転移点や塗膜性が低下して、得られるレジストパターンの耐熱性や強度などが損なわれるおそれがある。

【0035】また、化学放射線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)としては、光、X線または高エネルギー電子線等の照射によって酸を発生する任意の化合物を使用することができる。例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩のCF₃SO₃⁻、p-CH₃PhSO₃⁻、p-NO₂PhSO₃⁻、(ただし、Phはフェニル基)等の塩、有機

ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、又はスルホン酸エステル等を挙げることができる。前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物は米国特許第3, 515, 552号、米国特許第3, 536, 489号、米国特許第3, 779, 778号及び西ドイツ特許公開公報第2, 243, 621号に開示されたものが挙げられる。前記記載の他の照射により酸を発生する化合物は、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号、特開昭56-17345号及び特開昭50-36209号に開示されている。

【0036】このような化合物を具体的に例示すると、ジ(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、オルトニトロベンジルパラトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムパラトルエンスルホネート、4-(ジ-n-プロピルアミノ)-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリル-メルカプト-2, 5-ジエトキシ-ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3, 4, 5-トリメトキシ-スチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシ-スチリル)-6-(3, 3, 3-トリクロロ-プロペニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチル-ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル-キノリン、2, 4-ジメチル-1-トリプロモアセチル-ベンゼン、4-ジプロモアセチル-安息香酸、1, 4-ビス-ジプロモメチル-ベンゼン、トリス-ジプロモメチル-S-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフチル-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシエチル-ナフチル-

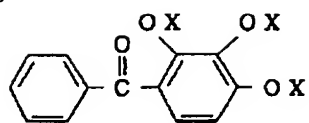
1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ベンゾピラニ-3-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-アントラシ-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド等がある。スルホン酸エステルとしては、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸-o-ニトロベンジルエステル、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジルエステル等を挙げることができる。

【0037】前記化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物としては、特にo-キノンジアジド化合物を用いることが好ましい。前記o-キノンジアジド化合物は、特に限定されないが、o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルが好ましい。o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルは、常法にしたがってo-キノンジアジドスルホン酸クロライドとフェノール化合物とを反応させることによって得ることができる。前記o-キノンジアジドスルホン酸クロライドとしては、例えば1-ベンゾフェノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノ-2-ジアゾ-5-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノ-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド等を用いることができる。前記フェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロピインダ5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール、フェノールフタレイン、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジメチル、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジトリル、シアノフェノール、ニトロフェノール、ニトロソフェノール、ヒドロキシアセトフェノン、トリヒドロキシア安息香酸メチル、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を用いることができる。このようなo-キノンジアジド化合物を下記化3~化7に具体的に例示する。

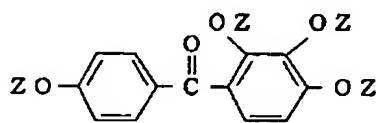
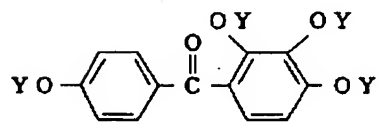
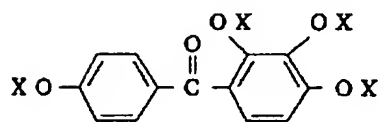
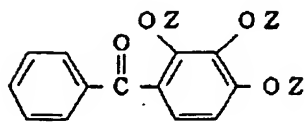
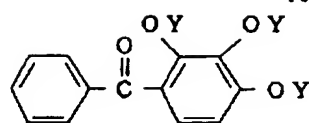
【0038】

【化3】

9

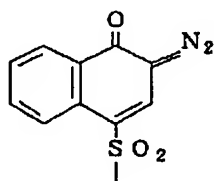


10

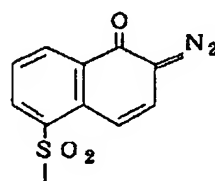


但し、前記構造式中の

Xは



Yは



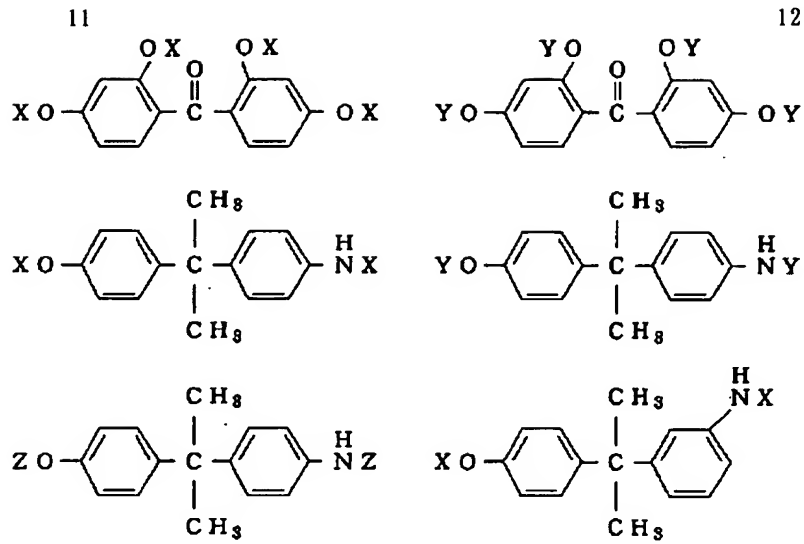
Zは



を表わす。

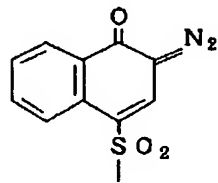
【 0 0 3 9 】

【 化 4 】

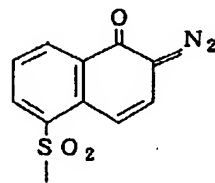


但し、前記構造式中の

Xは



Yは



Zは



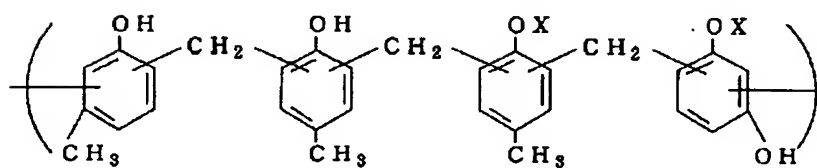
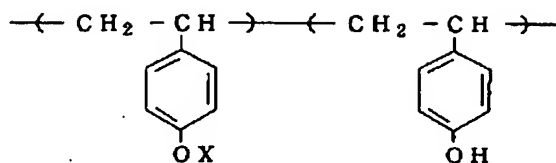
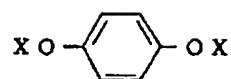
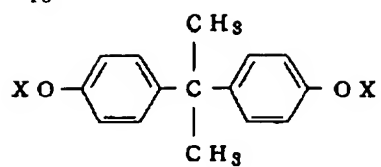
を表わす。

【0040】

【化5】

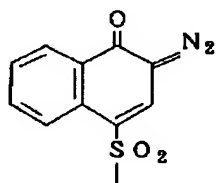
13

14

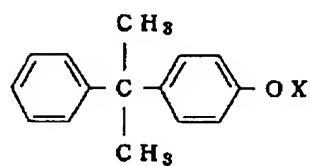
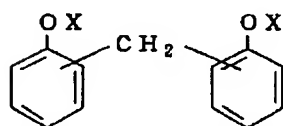
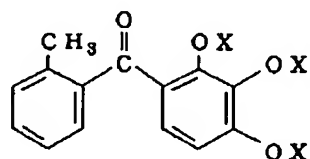
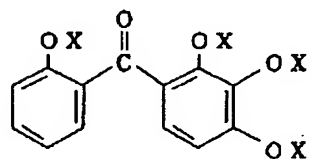
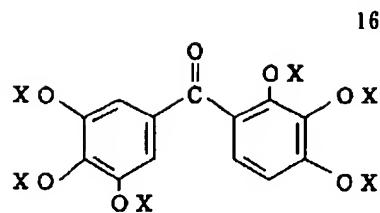
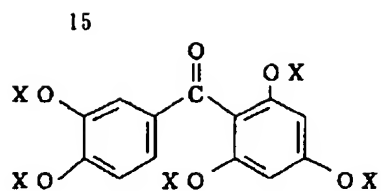


但し、前記構造式中の

Xは

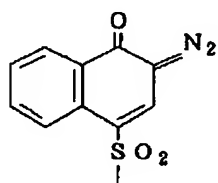


を表わす。



但し、前記構造式中の

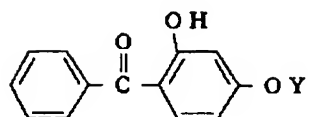
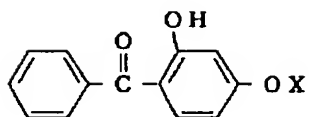
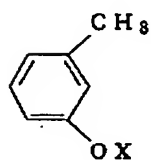
Xは



を表わす。

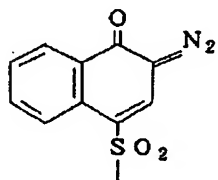
【0042】

【化7】

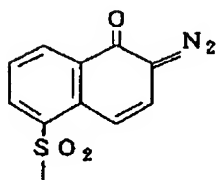


但し、前記構造式中の

Xは



Yは



を表わす。

前記オ-キノンジアジド化合物の中で特に1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステルが好適である。かかるエステルはJ. J. Grunwald, C. Gal, S. Eidelman, SPIE Vol. 1262, Advances in Resist Technology and Processing VII, p444, (1990) で発表されているように光照射によりカルボン酸と、カルボン酸よりも強い酸であるスルホン酸を生じることが知られており、触媒作用が大きく特に有効である。

【0043】また、前記化学放射線の照射により酸を発生する化合物としては、一般式(3)、(4)、(5) 10 で示される化合物が挙げられる。

【0044】

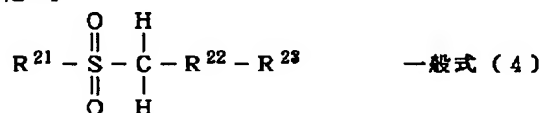
【化8】



式中、R¹¹は1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、R¹²、R¹³およびR¹⁴は、夫々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表す。

【0045】

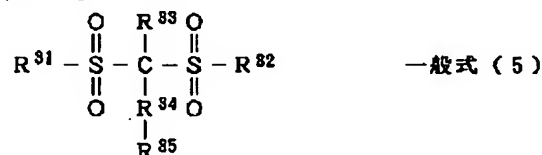
【化9】



式中、R²¹およびR²³は、夫々独立に、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、R²²はスルホニル基またはカルボニル基を表す。

【0046】

【化10】



式中、R³¹、R³³およびR³⁵は、夫々独立に、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、R³²は、水素原子、1価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基を表し、R³⁴は、スルホニル基、スルフィニル基、硫黄原子、またはカルボニル基を表す。

【0047】この前記化合物(3)に、R¹¹、R¹²、R¹³およびR¹⁴として導入される1価の有機基の具体例としては、アリル、アニシル、アントラキノリル、アセトナフチル、アンスリル、アズレニル、ベンゾフラニル、ベンゾキノリル、ベンゾキサジニル、ベンゾキサゾリル、ベンジル、ビフェニレニル、ボルニル、ブテニル、ブチル、シンナミル、クレゾトイル、クメニル、シクブタンジエニル、シクロブテニル、シクロブチル、シクロペンタジエニル、シクロペンタトリエニル、シクロヘプチル、シクロヘキセニル、シクロペンチル、シクロプロピル、シクロプロベニル、デシル、ジメトキシフェネチル、ジフェニルメチル、ドコシル、ドデシル、エイコシル、エチル、フルオレニル、フルフリル、ゲラニル、ヘブチル、ヘキサデシル、ヘキシル、ヒドロキシメチル、インダニル、イソブチル、イソプロピル、イソプロピルベンジル、イソキアゾリル、メンチル、メシチル、メトキシベンジル、メトキシフェニル、メチル、メチルベンジル、ナフチル、ナフチルメチル、ノニル、ノルボニル、オクタコジル、オクチル、オキサジニル、オキサゾリジニル、オキサゾリニル、オキサゾリル、ベンチル、フェナシル、フェナンスリル、フェネチル、フェニル、フタリジル、プロピニル、プロピル、ピラニル、ピリジル、キナゾニル、キノリル、サリシル、テレフタリル、テトラゾリル、チアゾリル、チアフテニル、チエニル、トリル、トリチル、トリメチルシリルメチル、トリメチルシリルオキシメチル、ウンデシル、バレリル、ベラチル、キシリル等が挙げられる。また、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基としては、以上に列挙した基の水素原子が置換されてなるものが挙げられる。

【0048】前記化合物(3)の具体例としては、フェニルメチルスルホン、エチルフェニルスルホン、フェニルプロピルスルホン、メチルベンジルスルホン、ベンジルスルホン(ジベンジルスルホン)、メチルスルホン、エチルスルホン、ブチルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルスルホニルアセトニトリル、フェニルスルホニルアセトニトリル、トルエンスルホニルアセトニトリル、ベンジルフェニルスルホン、ニトロフェニルスルホニルアセトニトリル、フロロフェニルスルホニルアセトニトリル、クロロフェニルスルホニルアセトニトリル、メトキシフェニルスルホニルアセトニトリル、αメチルフェニルスルホニルアセトニトリル、エチルスルホニルアセトニトリル、メチルチオメチルp-トルイルスルホン、フェニルスルホニルアセトフェノン、フェニルスルホニルプロピオニトリル、フェニルスルホニルプロピオン酸およびそのエステル化合物、プロモメチル-2-(フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、ナフチルメチルスルホン、1-メチル-2-(フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、トリメチル-3-フェニルスル

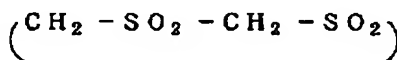
ホニル) オルトプロピオネート等が挙げられる。

【0049】本発明において、前記化合物(3)であって、 R^{11} 、 R^{13} および R^{14} のうち少なくとも1個が電子吸引性基であるものが好ましく、特にシアノ基であるものは、露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物(レジスト)の感度を向上させる点で好ましい。また、 R^{11} 、 R^{13} および R^{14} の少なくとも1つが水素原子である化合物は、アルカリ溶解性が高く、レジストに対してアルカリ溶液を使用する現像処理を適用した場合に、スカムの発生を低減させる点で好ましい。

【0050】前記化合物(3)では、 R^{11} と、 R^{13} 、 R^{14} または R^{14} とが互いに結合して、あるいは R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} が相互に結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、フェニルスルホニルテトラヒドロピラン、フェニルスルホニルシクロヘキサン、3-フェニル 2H-チオピラン1, 1-ジオキサイドおよび6-メチル3-フェニル 2H-チオピラン1, 1-ジオキサイドのようなチオピランジオキサイド化合物、トリメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン、4-メチル-2, 6, 7-トリチアピシクロ [2, 2, 2]-オクタン-2, 2, 6, 6, 7, 7-ヘキサオキサイドのようなビスサイクリックトリスルホン化合物、下記化合物等が挙げられる。

【0051】

【化11】



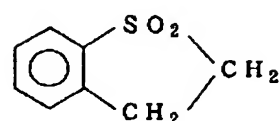
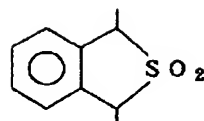
本発明において、前記化合物(4)は、アルカリ溶解性、および露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物(レジスト)の感度を向上させる点でより好ましい酸発生剤である。

【0055】酸発生剤として使用される前記化合物

(5)は、特定の炭素原子に少なくとも2個のスルホニル基が、更に硫黄を含有する連結基または1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物は

(5)に、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{16} として導入される1価の有機基としては、上述した化合物(3)に導入される1価の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。更に、それらの有機基の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種、また水酸基、カルボキシル基、エステル化されたカルボキシル基により置換されてもよい。一方、 R^{14} としては、スルホニル基、スルフィニル基、および硫黄原子が好ましい。

【0056】前記化合物(5)の具体例としては、トリス(フェニルスルホニル)メタン、フェニルチオ-ビス(フェニルスルホニル)-メタン、フェニルメルカプト-ビス(メチルスルホニル)-メタン、トリス(メチルスルホニル)メタン、トリス(エチルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)-メチルスルホニル-



前記化合物(4)は、特定の炭素原子に、2個のスルホニル基が、または1個のスルホニル基および1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物

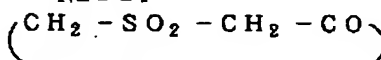
(4)に、 R^{11} および R^{13} として導入される1価の有機基としては、上述した化合物(3)に導入される1価の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。また、これら有機基の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種により置換されてもよい。

【0052】前記化合物(4)の具体例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(メチルスルホニル)メタン、ビス(エチルスルホニル)メタン、(メチルスルホニル)(フェニルスルホニル)メタン、フェニルスルホニルアセトフェノン、メチルスルホニルアセトフェノン等が挙げられる。

【0053】前記化合物(4)においても、 R^{11} と R^{13} とが、互いに結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、例えば、下記環状スルホン化合物が挙げられる。

【0054】

【化12】



メタン、ビス(メチルスルホニル)-フェニルスルホニル-メタン、フェニルスルホニル-エチルスルホニル-メチルスルホニル-メタン、トリス(4-ニトロフェニルスルホニル)メタン、トリス(2, 4-ニトロフェニルスルホニル)メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(4-ニトロフェニルスルホニル)-メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(3-ニトロフェニルスルホニル)-メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(2-ニトロフェニルスルホニル)-メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(p-トリルスルホニル)-メタン、ビス(メチルスルホニル)-(4-ニトロフェニルスルホニル)-メタン、ビス(メチルスルホニル)-(4-クロロフェニルスルホニル)-メタン、ビス(フェニルスルホニル)-(4-フロロフェニルスルホニル)-メタン、1, 1, 1-トリス(フェニルスルホニル)エタン等が挙げられる。

【0057】上述したような化合物(3)、(4)または(5)にあつては、例えば、 R^{11} 、 R^{13} および R^{14} の少なくとも1個、または R^{11} 、 R^{13} および R^{14} の少なくとも1個が芳香族基であるものが、特にKrFエキシマレーザによる露光が適用される場合、感光性組成物のドライエッチング耐性、耐熱性を向上させる点で好ましい。この他、融点が50℃以上であり、且つ有機溶媒に

に対する溶解度の高い酸発生剤も好ましい。

【0058】一方、前記化合物(3)、(4)および(5)が、各々スルホアミド等の塩基性置換基を有するスルホニル化合物である場合、露光により発生する酸が失活することがある。また、スルホン酸等のアルカリ可溶性の大きい酸性基を有するスルホニル化合物である場合、感光性組成物の未露光部におけるアルカリ可溶性を過度に増大させることがある。したがって、これらスルホニル化合物に関しては、本発明の組成物における酸発生剤としての使用が、厳しく制限されることがある。

【0059】酸発生剤の配合量は、好ましくはアルカリ可溶性樹脂、あるいはこれに酸によって分解または架橋する基が導入されたものからなる樹脂成分100重量部に対して、0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。この理由は、酸発生剤の配合量が少なすぎると、感光性組成物に十分な感光性が付与され難く、一方、酸発生剤の配合量が多すぎると、感光性組成物のガラス転移点や塗膜性が低下して、得られるレジストパターンの耐熱性や強度などが損なわれるおそれがあるからである。また、これらの酸発生剤は、単独で、

または2種類以上を混合して使用してもよい。

【0060】さらに、本発明では、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂と、酸によって分解または架橋する基が導入された樹脂が使用されてもよい。この場合、十分な解像度でレジストパターンを形成する観点から、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、酸によって分解または架橋する基が導入された樹脂が3重量部以上、さらには10重量部以上配合されることが好ましい。

【0061】ここで、本発明の感光性組成物は、分子量1000以下の低分子有機酸成分の含有量が100ppm以下であることが特徴的である。すなわち、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、感光性組成物中に含有される低分子有機酸がレジストパターンとエッチング対象部材との界面へのエッチング液の浸み込みの原因となることを見出し、本発明を完成するに至った。以下に、この点について詳細に説明する。

【0062】本発明において、低分子有機酸成分の分子量を100以下と規定した理由は、分子量が1000を越える有機酸は、特に上述したようなエッチング液の浸み込みの原因とはならないからである。

【0063】かかる低分子有機酸成分としては、シュウ酸、酢酸およびコハク酸等が挙げられる。これらの成分は、金属イオンを感光性組成物から除去するための有機酸を用いた洗浄の際に混入し易いものである。すなわち、通常、感光性組成物中の樹脂成分を合成する際、特に、ポリマー側鎖のアルカリ溶解性基を溶解抑止基で置換する場合など、酸によって分解または架橋する基を樹脂中に導入する際には、ナトリウムやカリウム等の金属イオンを含む化合物などが触媒として用いられるので、合成された樹脂中には、そのままで使用すると、触媒と

して用いられた金属化合物などが残留している。金属化合物中の金属イオンは、一般に正の電荷を帯びているため、樹脂中の水酸基などアルカリ溶解性基と反応してイオン交換反応を起こし、電気的に結合することにより、樹脂中に不純物として存在する。

【0064】そして一般には、アルカリ溶解性基よりも強い酸性度を有する有機酸等の酸性溶液で洗浄し、このような不純物成分を樹脂から除去することが行なわれてきたが、この場合、逆にここで用いられた有機酸が残留するという問題を招いていた。換言すると、これまで、有機酸での洗浄を行なった後、たとえ純水または有機溶媒を用いて樹脂を洗浄したとしても、金属不純物を除去するために用いられた有機酸が樹脂中から完全に除去されるまでに十分な洗浄は行なわれていなかった。したがって、こうした樹脂を用いて調製された感光性組成物中には、通常、ある程度の量の有機酸が存在しており、このうち、特に拡散しやすい低分子のものには、レジストパターン形成時の露光後加熱の際などに、レジスト層中高い温度を呈する下層側に濃縮されて、エッチング対象部材との界面へのエッチング液の浸入を促進させていた。

【0065】これに対し、本発明者らは、この低分子有機酸成分の含有量を可及的に低減すれば、レジストパターンとエッチング対象部材との界面へのエッチング液の浸入が抑えられ、また、感光性組成物中の低分子有機酸成分の含有量の低減には、揮発性酸性物質を含有する水溶液で樹脂成分を洗浄することが有効であるという知見を得た。

【0066】ここで揮発性酸性物質とは、水をはじめとする溶媒に溶け込むことにより酸性を示し、常温常圧下、減圧下、または加温下において容易に気体となる物質である。本発明では、かかる物質が溶け込んだ溶液を用いて、感光性組成物に使用される樹脂成分を洗浄することにより、低分子有機酸を使用した場合と異なり、簡便に酸性物質を揮発除去させることが可能となる。

【0067】使用し得る酸性物質としては、塩化水素、弗化水素、硫化水素、硫酸化物、窒素酸化物および二酸化炭素などが挙げられる。特に、二酸化炭素は、仮にレジスト中に多少残留しても特性の劣化を起こさないとともに、安全性が高く、しかも安価で、入手容易であるので最も好ましい。

【0068】なお、かかる揮発性の酸性物質を含有する水溶液を用いて樹脂成分を精製するに当たっては、常法にしたがって行なうことができる。すなわち、まず、樹脂成分を酢酸エチル等の溶媒に溶解する。次いで、揮発性の酸性物質を含有する水溶液を接触させた後、水溶液層を除去するという操作を、1~10回、好ましくは3~10回繰り返す。さらに、樹脂が含まれる溶媒層を純水に接触させて、1~10回、好ましくは3~10洗浄する。最後に、溶媒を除去し、再沈殿させることによ

て、金属不純物が除去され、かつ低分子有機酸成分が低減された樹脂成分を得ることができる。

【0069】このように、樹脂中に残留した金属不純物等を除去するために、揮発性酸性物質を含有する水溶液を用いて洗浄すると、樹脂中にこの酸性物質が残留しても、乾燥などさせることで容易に除去することができる。したがって、こうした樹脂成分を用いて調製された感光性組成物中において低分子有機酸の含有を招くことなく金属不純物を除去することができ、ひいては、形成されたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて遮光膜などをパターンニングする湿式エッチングの際に、レジストパターンとエッチング対象部材との界面へのエッチング液の浸入を抑制して、超微細なレジストパターンを精度良くエッチング対象部材に転写することができる。

【0070】なお、上述の説明では、揮発性酸性物質を含有する水溶液を用いて樹脂成分を洗浄することで、低分子有機酸の含有量が低減されているが、本発明の感光性組成物において低分子有機酸の含有量を低減する方法は、これに限定されない。また、本発明は、その原料の樹脂成分に金属不純物が混入され得る全ての化学増幅型レジストに適用することができる。すなわち、アルカリ可溶性樹脂と溶解抑制剤と酸発生剤とを含有する3成分のポジ型のレジスト、酸によって分解する置換基が導入された樹脂と酸発生剤とを含有する2成分のポジ型レジスト、およびアルカリ可溶性樹脂と架橋剤と酸発生剤とを含有するネガ型のレジスト、例えば、特開昭60-263143号、特開昭59-45439号、および特開昭63-250642号等に表示されるような酸触媒型のレジストなどである。

【0071】本発明の感光性組成物は、酸によって分解または架橋する置換基を有する化合物と、化学放射線の照射によって酸を発生する化合物と、その他必要に応じて配合される各成分とを、所定の溶媒に溶解することによって調製することができる。なお、金属不純物を含有する成分は、前述のように揮発性の酸性物質を含有する水溶液で洗浄することによって、金属不純物を除去するとともに低分子有機酸成分を低減しておく。

【0072】通常、溶媒としては、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メチルセルソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、およびブチルセルソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、またはγ-ブチロラクトン等のエステル、ラクトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール系溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で使用しても、混合溶媒として使用しても良い。また、これらの混合溶媒は、キシレ

ン、トルエンなどの芳香族炭化水素またはエタノールイソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコールを適量含んでも良い。

【0073】次に、図面を参照して、本発明の感光性組成物を用いたレチクル・マスクの製造工程を説明する。

【0074】図1は、ポジ型のレジストを用いた場合について、レチクル・マスクの製造工程の概略を示す断面図である。

【0075】予め、マスク基板11の表面にクロム等からなる遮光膜12を表面に形成しておき、この遮光膜12の上に、スピンコート法等によって、本発明の感光性組成物を0.05~5μm、好ましくは0.1~2μmの膜厚で塗布する。感光性組成物を塗布後、露光を施す前には、60~160℃で0.5~10分程度のプリベーク処理を行なうことが好ましい。

【0076】次に、図1(a)に示すように、遮光膜12を有する基板11上に形成されたレジスト層13に、露光光14を照射して所定のパターンをレジスト層13に描画する。この露光によってレジスト層13の露光部に酸が発生する。

【0077】ここで用いる露光光の種類、およびビーム径は、適宜選択することができる。例えば、露光光としては、光、X線、または高エネルギー電子線などが挙げられる。

【0078】続いて、50~150℃で0.5~30分程度の露光後加熱を行なうことによって、図1(b)に示すように露光部16で発生した酸は、溶解抑制基を触媒的に分解し、露光部16が選択的にアルカリ可溶性を呈する。

【0079】その後、アルカリ現像液によって露光部16を選択的に溶解させて、図1(c)に示すように、レジスト層13に所望のレジストパターン17を形成する。なお、現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液などのアルカリ現像液が挙げられる。

【0080】次に、得られたレジストパターン17をエッチングマスクとして用いて、基板11を酸性のエッチング液に浸漬して湿式エッチングを行なうことにより、図1(d)に示すように、レジストパターン17が遮光膜12に精度よく転写される。

【0081】ここで、酸性のエッチング液としては、例えば、硝酸アンモニウムセリウムなどが挙げられるが、これに限定されるものではなく、種々の酸性溶液を使用することができる。

【0082】最後に、ハクリー10、Positive Photoresist Stripper R-10等のレジスト剥離液を用いて、基板表面のレジストパターン17を除去することによって、図1(e)に示すような所望の遮光膜パターン18が形成されたレチクル・マスクが得られる。

【0083】ここで、本発明の感光性組成物は、低分子有機酸成分の含有量を100ppm以下に制限しているため、レジストパターンをエッチングマスクとして用いた湿式エッチングによって、遮光膜などをパターンニングする際に、レジストパターンとエッチング対象部材との界面へのエッチング液の回り込みを抑制して、所望のパターンを精度よくエッチング対象部材に転写することが可能となる。したがって、本発明の感光性組成物を用いることにより、超微細パターンを極めて高精度に形成したレチクル・マスクを作製することができる。

【0084】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を実施例にしたがって、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらに制限されるものではない。

(実施例1) まず、ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の30%に酢酸ターシャルブチル基を導入し、溶解抑止基を有するポリマーを合成した。この際、反応促進剤として、よう化カリウムおよび炭酸カリウムを用いた。

【0085】続いて、カリウムをはじめとする金属不純物をポリマー中から除去するために、前記ポリマーを酢酸エチルに溶解した溶液に、炭酸水溶液を接触させて洗浄を行ない、その後、炭酸水溶液層を分離した。この操作を3回繰り返した後、酢酸エチル層を純水と接触させて3回洗浄した。酢酸エチル層を留去した後、再沈殿法によってポリマーを精製した。得られたポリマーを純水抽出し、イオンクロマトグラフィを用いて低分子有機酸の濃度を測定したところ、純水中に溶け出した低分子有機酸の濃度は67ppmであった。

【0086】さらに、得られたポリマーを用いて、以下のようにして実施例1の化学増幅型レジストを調製した。すなわち、前述の溶解抑止基を有するポリマー60重量部、アルカリ可溶性樹脂としてのポリ(ヒドロキシスチレン)33重量部、および酸発生剤としてのトリフェニルスルフォニウムトリプレート7重量部を、有機溶媒としてのメチルメトキシプロピオネート(MMP)に溶解してレジスト溶液を得た。なお、このレジストは、光またはX線または高エネルギー電子線を照射することによって発生した酸が溶解抑止基を分解し、露光部がアルカリ溶液に可溶となってパターンが形成されるポジ型の化学増幅型レジストである。

【0087】このレジスト溶液を、遮光膜としてのクロム層(膜厚0.1μm)を表面に形成したマスク基板上に0.7μmの膜厚でスピコートし、100℃2分のプリバークにより乾燥してレジスト膜を形成した。その後、0.5μmのビーム径を有する高エネルギー電子線(加速電圧15kV)を4μC/cm²の条件で走査して、ラインアンドスペースのパターンとコンタクトホールとをレジスト膜に描画した。続いて、60℃3分の露光後加熱を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒド

ロキサイド(TMAH)水溶液(2.38wt%)で現像してレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、硝酸アンモニウムセリウム水溶液でクロム層を選択的にエッチングし、レジストパターンを遮光膜に転写した。

【0088】エッチング後のレジストパターンおよび遮光膜パターンの断面を、図3の顕微鏡写真に示す。図3に示すように、遮光膜が所望の形状にパターンニングされており、遮光膜パターンの上面端部から下面端部までの距離は、わずか0.07μmであった。したがって、本発明の感光性組成物を用いることにより、レジストパターン端部付近におけるエッチング液の浸み込みが抑制されたことがわかる。

(実施例2) まず、ジ炭酸ターシャルブチルと水素化ナトリウムとを用いて、ポリ(ヒドロキシスチレン)のフェノール性水酸基の一部に、ターシャルブトキシカルボニル(t-BOC)基を導入し、溶解抑止基を有するポリマーを合成した。

【0089】続いて、ナトリウムをはじめとする金属不純物をポリマー中から除去するために、前述のポリマーを酢酸エチルに溶解した溶液に、飽和炭酸水溶液を接触させて洗浄を行ない、その後炭酸水溶液層を分離した。この操作を3回繰り返した後、酢酸エチル層を純水と接触させて3回洗浄した。酢酸エチル層を留去した後、再沈殿法によってポリマーを精製した。このポリマーを純水抽出し、イオンクロマトグラフィを用いてポリマー中の低分子有機酸成分の濃度を測定したところ、74ppmであった。

【0090】このポリマー40重量部、アルカリ可溶性樹脂としてのポリ(ヒドロキシスチレン)33重量部、酸発生剤としてのトリフェニルスルフォニウムトリプレート7重量部、および低分子の溶解抑止剤としてのターシャルブトキシカルボニル化したクレゾールフタレイン20重量部を、MMPに溶解して実施例2のレジスト溶液を調製した。

【0091】このレジスト溶液を、遮光膜としてのクロム層(膜厚0.1μm)を表面に形成したマスク基板上に0.8μmの膜厚でスピコートし、100℃2分のプリバークにより乾燥してレジスト膜を形成した。その後、0.5μmのビーム径を有する高エネルギー電子線(加速電圧15kV)を6μC/cm²の条件で走査して、ラインアンドスペースのパターンとコンタクトホールとをレジスト膜に描画した。続いて、60℃3分の露光後加熱を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TMAH)水溶液(2.38wt%)で現像してレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、硝酸アンモニウムセリウム水溶液によってクロム層を選択的にエッチングし、レジストパターンを遮光膜に転写した。

【0092】エッチング後のレジストパターンおよび遮

光膜パターンの断面を観察したところ、前述の実施例 1 の場合と同様に、レジストパターン端部付近におけるエッチング液の浸み込みが抑制され、遮光膜を所望の形状にパターンニングすることができた。

(実施例 3) ポリ(ヒドロキシシチレン)中のナトリウムをはじめとする金属不純物を除去するために、該ポリマーを酢酸エチルに溶解したものに、飽和炭酸水溶液を接触させて洗浄を行ない、その後炭酸水溶液層を分離した。この操作を 3 回繰り返した後、酢酸エチル層を純水と接触させ 3 回洗浄した。酢酸エチル層を留去した後、再沈殿法によってポリマーを精製した。

【0093】このポリマー 100 重量部に、酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムトリフレート 5 重量部、架橋剤としてのメチロール化したトリアジンを 15 重量部加え、有機溶媒としての MMP に溶解してレジスト溶液を調製した。このレジストは、光または X 線または高エネルギー電子線を照射することによって発生した酸が架橋反応を生起させしめ、露光部がアルカリ溶液に不溶となりパターンが形成されるネガ型の化学増幅型レジストである。

【0094】このレジスト溶液を、を遮光膜としてのクロム層(膜厚 0.1 μm)を表面にもつマスク基板上に、0.6 μm の膜厚でスピコートし、100℃2分のプリバークにより乾燥してレジスト膜を形成した。その後、0.5 μm のビーム径を有する高エネルギー電子線(加速電圧 15 kV)を 15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の条件で走査してラインアンドスペースのパターンとコンタクトホールとを描画した。続いて、120℃5分の露光後加熱を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TMAH)水溶液(2.38 wt%)による現像処理を行なった。得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、硝酸アンモニウムセリウム水溶液によってクロム層を選択的にエッチングした。エッチング後のレジストパターンおよび遮光膜パターンの断面を観察したところ、レジストパターン端部付近におけるエッチング液の浸み込みが抑制され、遮光膜を所望の形状にパターンニングすることができた。

(比較例 1) 実施例 1 で得られたポリマーを用いて、以下のようにして、レジスト溶液を調製した。すなわち、よう化カリウムおよび炭酸カリウムを反応促進剤として用いて、ポリ(ヒドロキシシチレン)のフェノール性水酸基の 30%に酢酸ターシャールブチル基を導入し、溶解抑制基を有するポリマーを合成した。

【0095】続いて、前記ポリマーを酢酸エチルに溶解した溶液に、炭酸水溶液を接触させて洗浄し、炭酸水溶液層を分離した。この操作を 3 回繰り返した後、酢酸エチル層を純水と接触させて 3 回洗浄した。酢酸エチル層を留去した後、再沈殿法によってポリマーを精製した。

【0096】このポリマー 60 重量部、ポリ(ヒドロキシシチレン) 33 重量部、および酸発生剤としてのトリ

フェニルスルフォニウムトリフレート 7 重量部を MMP に溶解し、さらに、100 ppm のシュウ酸を添加して比較例 1 のレジスト溶液を得た。

【0097】このレジスト溶液を、遮光膜としてのクロム層(膜厚 0.1 μm)を表面に形成したマスク基板上に 0.7 μm の膜厚で塗布し、乾燥させてレジスト膜を形成した。その後、0.5 μm のビーム径を有する高エネルギー電子線(加速電圧 15 kV)を 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の条件で走査して、ラインアンドスペースのパターンとコンタクトホールとをレジスト膜に描画した。続いて、60℃3分の露光後加熱を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TMAH)水溶液(2.38 wt%)で現像してレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、硝酸アンモニウムセリウム水溶液によってクロム層をウェットエッチングした。

【0098】エッチング後のレジストパターンおよび遮光膜パターンの断面を、図 4 の顕微鏡写真に示す。図 4 に示すように、レジストパターン端部付近でエッチング液の著しい浸み込みが生じ、遮光膜を所望の形状にパターンニングすることができなかった。なお、遮光膜パターンの上面端部から下面端部までの距離は、0.26 μm にも及んでいない。

(比較例 2) ポリ(ヒドロキシシチレン)のフェノール性水酸基の 30%に酢酸ターシャールブチル基を導入したポリマーを合成した。この際、反応促進剤として、よう化カリウムおよび炭酸カリウムを使用した。

【0099】続いて、カリウムをはじめとする金属不純物をポリマー中から除去するために、前記ポリマーを酢酸エチルに溶解した溶液に、1 wt%シュウ酸水溶液を接触させて洗浄を行ない、その後、シュウ酸水溶液層を分離した。この操作を 3 回繰り返した後、酢酸エチル層を純水と接触させて 3 回洗浄した。酢酸エチル層を留去した後、再沈殿法によってポリマーを精製した。得られたポリマーを純水抽出し、イオンクロマトグラフィを用いて低分子有機酸成分の濃度を測定したところ、水中に溶け出した低分子有機酸成分の濃度は 1200 ppm であった。

【0100】得られたポリマーを用いて、以下のようにして比較例 2 の化学増幅型レジストを調製した。すなわち、このポリマー 60 重量部、ポリ(ヒドロキシシチレン) 33 重量部、および酸発生剤としてのトリフェニルスルフォニウムトリフレート 7 重量部を、MMP に溶解してレジスト溶液を得た。

【0101】このレジスト溶液を、遮光膜としてのクロム層(膜厚 0.1 μm)を表面に形成したマスク基板上に 0.7 μm の膜厚で塗布し、乾燥させてレジスト膜を形成した。その後、0.5 μm のビーム径を有する高エネルギー電子線(加速電圧 15 kV)を 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の条件で走査して、ラインアンドスペースのパターンと

コンタクトホールとをレジスト膜に描画した。続いて、60℃3分の露光後加熱を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) 水溶液 (2.38wt%) で現像してレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、硝酸アンモニウムセリウム水溶液によってクロム層をウェットエッチングした。

【0102】エッチング後のレジストパターンおよびクロムパターンの断面を、図5の顕微鏡写真に示す。図5に示すように、レジストパターン端部付近でエッチング液の著しい浸み込みが生じ、遮光膜を所望の形状にパターニングすることができなかった。なお、遮光膜パターンの上面端部から下面端部までの距離は、0.28μmにも及んでいない。

(比較例3) ジ炭酸ターシャルブチルと水素化ナトリウムとを用いて、ポリ (ヒドロキシシチレン) のフェノール性水酸基の一部にターシャルブトキシカルボニル (t-BOC) 基を導入して、溶解抑止基を有するポリマーを合成した。

【0103】続いて、ナトリウムをはじめとする金属不純物をポリマー中から除去するために、前述のポリマーを酢酸エチルに溶解した溶液に、1wt% シュウ酸水溶液を接触させて洗浄を行ない、その後シュウ酸水溶液層を分離した。この操作を3回繰り返した後、酢酸エチル層を純水と接触させて、3回洗浄した。酢酸エチル層を留去した後、再沈殿法によってポリマーを精製した。このポリマーを純水抽出し、イオンクロマトグラフィを用いてポリマー中の低分子有機酸成分の濃度を測定したところ、1300ppmであった。

【0104】このポリマー40重量部、アルカリ可溶性樹脂としてのポリ (ヒドロキシシチレン) 33重量部、酸発生剤としてのトリフェニルスルフォニウムトリフレート7重量部、および低分子の溶解抑止剤としてのターシャルブトキシカルボニル化したクレゾールフタレイン20重量部を、MMPに溶解して比較例3のレジスト溶液を調製した。

【0105】このレジスト溶液を、遮光膜としてクロム層を表面にもつマスク基板上に0.8μmの膜厚で塗布し、乾燥させてレジスト膜を形成した。その後、0.5μmのビーム径を有する高エネルギー電子線 (加速電圧15kV) を6μC/cm²の条件で走査して、ラインアンドスペースのパターンとコンタクトホールとをレジスト膜に描画した。

【0106】続いて、60℃3分の露光後加熱を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) 水溶液 (2.38wt%) で現像してレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、硝酸アンモニウムセリウム水溶液によってクロム層をウェットエッチングした。

【0107】エッチング後のレジストパターンおよび遮

光膜パターンの断面を観察したところ、レジストパターン端部付近でエッチング液の著しい浸み込みが生じており、遮光膜を所望の形状にパターニングすることができなかった。

(比較例4) 実施例1と同様にして、以下のようにレジスト溶液を調製した。すなわち、ヨウ化カリウムおよび炭酸カリウムを反応促進剤として、ポリ (ヒドロキシシチレン) のフェノール性水酸基の30%に酢酸ターシャルブチル基を導入したポリマーを合成した。次いで、前記ポリマーを酢酸エチルに溶解したものに、飽和炭酸水溶液を接触させて洗浄を行ない、その後、炭酸水溶液層を分離した。この操作を3回繰り返した後、酢酸エチル層を純水と接触させて3回洗浄した。酢酸エチル層の溶媒を留去した後、再沈殿法によってポリマーを精製した。このポリマーを純水抽出したものをイオンクロマトグラフィを用いて測定したところ、抽出水中の低分子有機酸成分は67ppmであった。

【0108】このポリマー60重量部にポリ (ヒドロキシシチレン) 33重量部、酸発生剤としてのトリフェニルスルフォニウムトリフレート7重量部を加え、MMP溶液とし、さらに100ppmの琥珀酸を添加して、比較例4のレジスト溶液を調製した。

【0109】このレジスト溶液を、遮光膜としてのクロム層 (膜厚0.1μm) を表面にもつマスク基板上に0.7μmの膜厚でスピンコートしたものを乾燥させてレジスト膜を形成した。その後、0.5μmのビーム径を有する高エネルギー電子線 (加速電圧15kV) を4μC/cm²の条件で走査してラインアンドスペースのパターンとコンタクトホールをレジスト膜に描画した。

続いて、60℃3分の露光後加熱を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド (TMAH) 水溶液 (2.38wt%) による現像処理を行なった。得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、硝酸アンモニウムセリウム水溶液によってクロム層を選択的にウェットエッチングした。このとき、レジストパターン端部付近でのエッチング液の著しい浸み込みが生じ、遮光膜を所望の形状にパターニングすることができなかった。

【0110】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用い、酸性溶液などでエッチング対象部材をエッチング加工する際に、レジストパターンとエッチング対象部材との界面へのエッチング液の浸み込みを低減した感光性組成物が提供される。

【0111】かかる感光性組成物は、超微細パターンを精度良く遮光膜に形成して、解像度を飛躍的に向上させたレチクル・マスクを作製するにあたって極めて有用であり、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

31

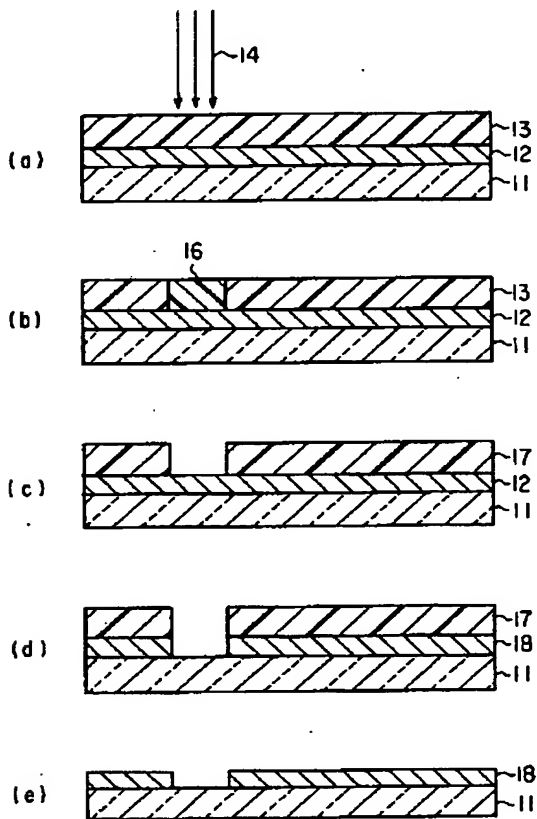
【図 1】本発明の感光性組成物を用いたレチクル・マスクの製造工程の概略を示す断面図。

【図 2】本発明の感光性組成物を用いて形成されたレジストパターンおよび遮光膜パターンの断面を示す顕微鏡写真。

【図 3】比較例 1 の感光性組成物を用いて形成されたレジストパターンおよび遮光膜パターンの断面を示す顕微鏡写真。

【図 4】比較例 2 の感光性組成物を用いて形成されたレジストパターンおよび遮光膜パターンの断面を示す顕微鏡写真。

【図 1】



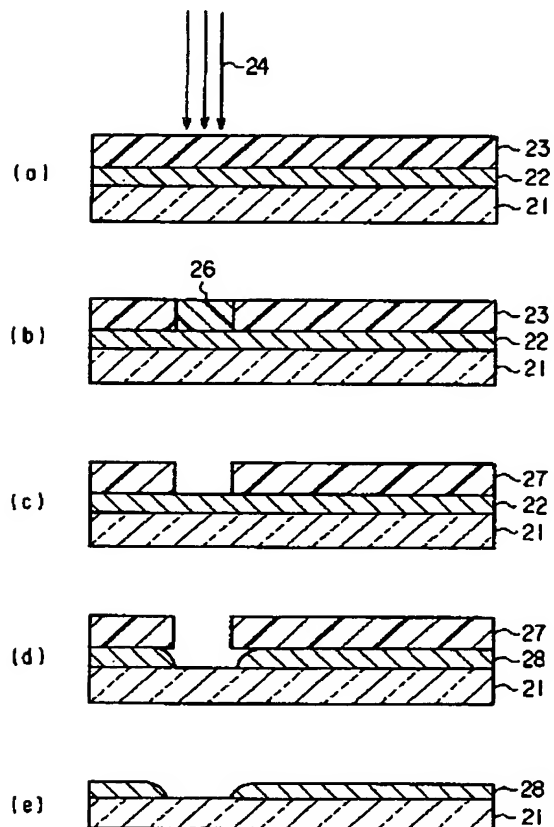
32

【図 5】従来の感光性組成物を用いたレチクル・マスクの製造工程の概略を示す断面図。

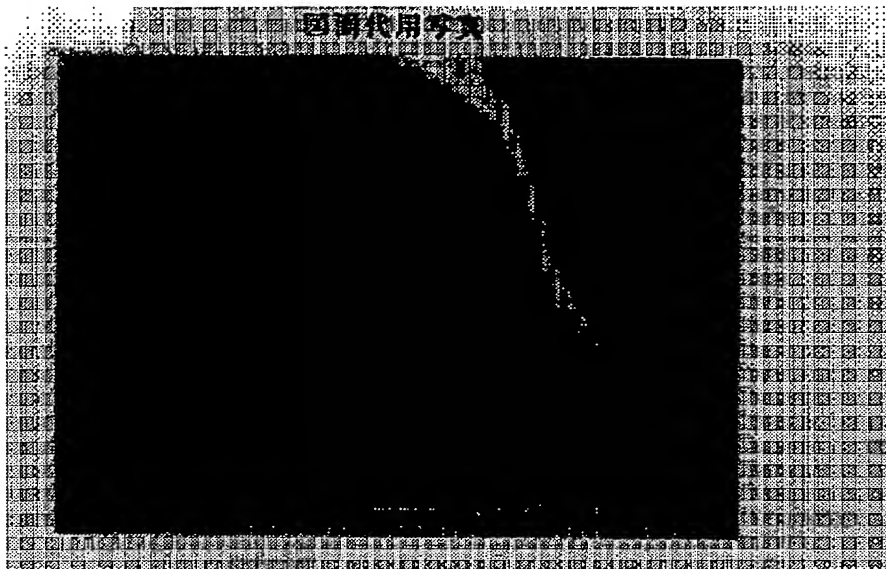
【符号の説明】

1 1…マスク基板, 1 2…遮光膜, 1 3…レジスト層,
1 4…露光光
1 6…露光部, 1 7…レジストパターン, 1 8…遮光膜
パターン
2 1…マスク基板, 2 2…遮光膜, 2 3…レジスト層,
2 4…露光光
2 6…露光部, 2 7…レジストパターン, 2 8…遮光膜
パターン。

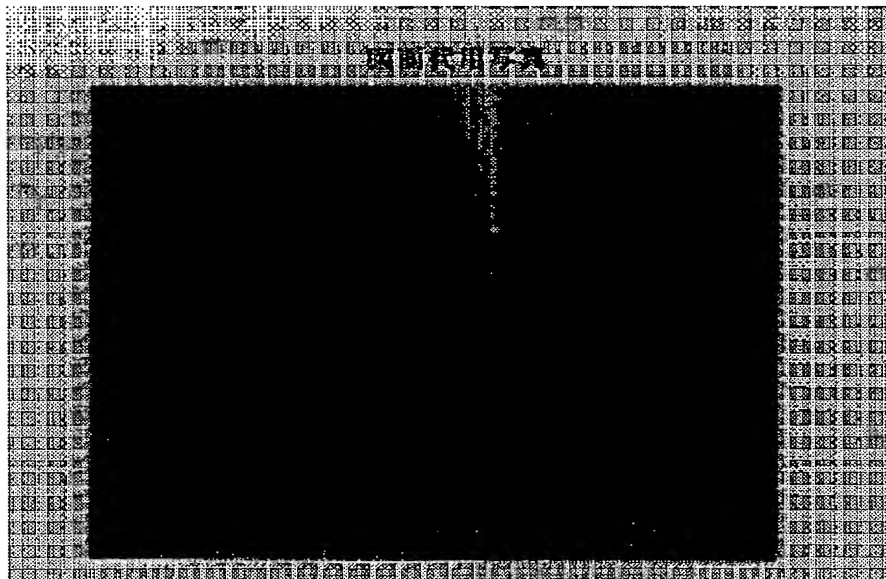
【図 5】



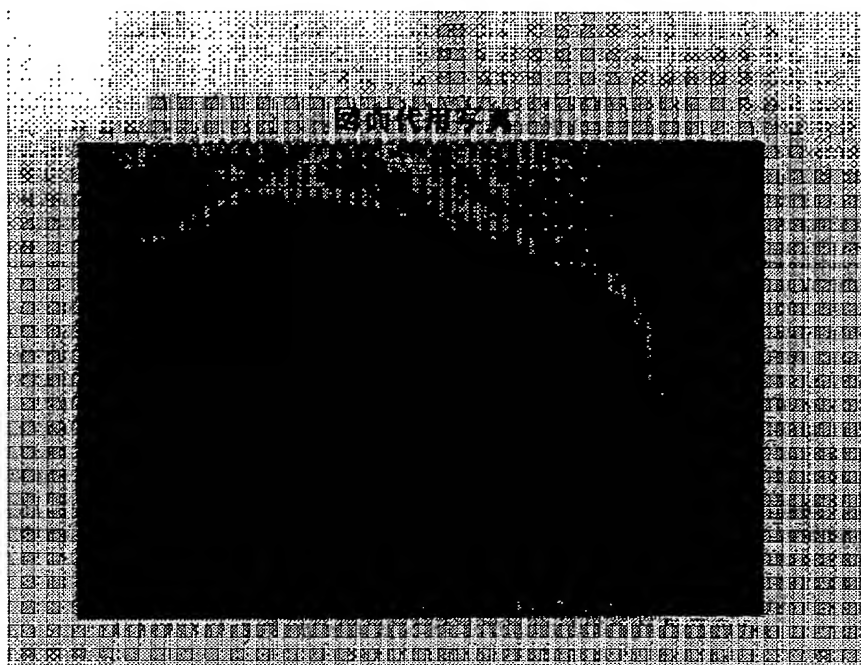
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 中瀬 真
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株
式会社東芝研究開発センター内